Fe-Cr 合金界面氦掺杂的第一性原理研究

连相宇 [1,2]

1（安徽省核工业勘查技术总院，芜湖，241000）

2（安徽省地矿局放射性资源与环境工程研究中心，芜湖，241000）

摘要 作为聚变反应堆候选材料，低活化铁素体钢（马氏体钢）的主要成分是 Fe 和 Cr。在实际工况下，聚变反应产生的氦会进入材料中，产生微观缺陷，从而引起辐照损伤，影响材料的抗辐照能力（氦脆现象）及其它物理性能。本文通过第一性原理计算，模拟得出反应堆主体材料 Fe-Cr 合金的界面，在不同的替代位和间隙位掺杂 He 原子，对其结构优化后计算每种结构的形成能，得出 He 原子在 Fe-Cr 界面不同位置处的稳定性。与此同时，通过对体积的计算得出 He 在靠近界面的 Fe 八面体间隙位时会引起较大的晶格畸变，根据电子态密度分析，推断是 He、Fe、Cr 三种原子在特定位置相互杂化影响的结果，为下一步研究核级不锈钢微观缺陷及其物理化学性质提供理论依据。

关键词 Fe-Cr 合金；第一性原理；氦；界面

中图分类号 TL341

First principles study on helium doping at the interface of Fe Cr alloy

LIAN Xiang-Yu[1,2]

1(Anhui Nuclear Exploration Technology Central Institute，Wuhu，241000，Anhui)

2(Radioactive Resources and Environmental Engineering Research Center of Anhui Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources，Wuhu，241000，Anhui)

Abstract： As a candidate material for fusion reactors, the main components of low activation ferrite steel (martensitic steel) are Fe and Cr. In actual working conditions, helium produced by fusion reactions will enter the material, causing microscopic defects and radiation damage, affecting the material's resistance to radiation (helium embrittlement phenomenon) and other physical properties. This article simulates the interface of Fe Cr alloy, the main material of the reactor, through first principles calculations. He atoms are doped at different substitution and interstitial sites, and the formation energy of each structure is calculated after optimizing its structure. The stability of He atoms at different positions on the Fe Cr interface is obtained. At the same time, by calculating the volume, it was found that He would cause significant lattice distortion at the Fe octahedral gap near the interface. Based on the analysis of electronic density of states, it is inferred that this is the result of the hybridization of He, Fe, and Cr atoms at specific positions, provide a theoretical basis for the next research on the microscopic defects and physical and chemical properties of nuclear grade stainless steel.

Keywords: Fe-Cr Alloy; First Principle; Helium; Interface;

第一作者：连相宇，男，1993 年出生，2018 年于东华理工大学获硕士学位，研究领域为模拟计算、正电子湮没、放射性调查评价等工作

联系方式：18810901611，312473356@qq.com

根据我国《中国绿色能源发展纲要（2023-2033）》和《“十四五”能源规划》，核能正逐渐成为我国重要的绿色能源，要积极有序发展核能，而核反应堆材料对于氢氦的抗辐照能力其一直是制约和限值核能发展的因素之一。作为未来核聚变反应堆候选材料中的热门材料——低活化铁素体/马氏体钢的主要成分就是Fe-9Cr合金[1]，其国内外主要成分如表1所示。而在工况下，高能粒子辐照会让材料内部产生缺陷，包括空位及相关原子，其中主要包括空位[2]、间隙、位错及位错环等复杂结构[3]，这些复杂结构会破坏材料的内部构造，从而导致影响材料的抗辐照、抗蠕变等能力。因此,本文选择使用核反应堆中最常见的He原子作为掺杂原子，模拟其在Fe-Cr合金界面时的情况，从而进行计算分析。

表1 国内外低活化铁素体/马氏体钢的主要成分[4-9]

Tab. 1 Main components of low activated ferrite / martensitic steel all around the world[4-9]

国家	型号	主要合金元素	微量合金元素
欧洲	EUROFER97	Fe（基体）,9Cr	W，V，Ta
美国	9Cr2WVTa	Fe（基体）,9Cr	2W，V，Ta
日本	F82H	Fe（基体）,7.5Cr	2W，V，Ta
日美联合	JLF-1	Fe（基体）,9Cr	2W，V，Ta
日美联合	JLF-2	Fe（基体）,9Cr	2W，V，Ta
日美联合	JLF-3	Fe（基体）,7Cr	2W，V，Ta
中国	CLAM	Fe（基体）,9Cr	1.5W，V，Ta
中国	CLF-1	Fe（基体）,8Cr	1.5W，M，V，Ta
中国	SCRAM	Fe（基体）,9Cr	2W，V，Ni，Ti

核材料领域中，研究人员针对于Fe-Cr合金，主要通过扫描电镜、透射电镜、正电子湮没等方法展开了微观缺陷研究。有研究表明，Fe-Cr合金中Cr原子会聚集成Cr析出相[10]。Cr原子的适量添加会减弱Fe-Cr合金中位错及空洞的形成[11-13]。对Fe-9%Cr合金进行退火实验，当温度上升至500℃时，较大的微观缺陷已经逐渐消失，当温度继续升高直至800℃后，Cr原子开始聚集并形成Cr析出相，最终溶解[14]。Fe-Cr合金作为核反应堆第一壁的基体材料，研究人员通过离子注入机，电化学等多种方法，针对其微观缺陷内部的氦迁移行为开展了大量的实验研究[15-19]，对于Fe-Cr合金中的氦行为推断入总结如下：单个或多个氦原子进入材料后容易与空位和其他氦原子相结合，从而聚集形成氦泡，这一现象在实验中能很好的体现出来，同时在辐照的作用下会伴随着Frenkel缺陷对产生。当越来越多的氦原子进入后会引起晶格畸变，最终与空位不断吸引形成团簇，最终产生肉眼可见的氦泡，影响材料的物理化学性质。

本次研究通过采用密度泛函理论，通过第一性原理计算，可以高精度的计算得出 He 原子在 Fe-Cr 界面不同位置的稳定性，从理论上得出 He 原子在不同位置时对 Fe-Cr 界面晶格参数的影响，为核级不锈钢界面处氦迁移行为的研究提供理论基础。

1. 计算方法

第一性原理又名从头计算，计算特点是只考虑粒子之间的作用原理，通过量子力学的方法去求解薛定谔方程，从而计算得到材料物理化学性质的方法，计算过程中不含任何经验参数。本次使用第一性原理计算软件是维也纳从头计算模拟包（VASP）[20]。

2. 结构优化

本次优化的结构模型设置为Fe-Cr界面，属于典型的体心立方结构。对于氦原子掺杂的位置设置为替代位和间隙位，其中间隙位又分为八面体间隙和四面体间隙。本论文使用VASP软件对Fe-Cr界面进行结构优化，优化方法采用GGA（交换关联泛函）和PAW（缀加平面波）[21,22]。另外设置ISIF=3，ENCUT=400 eV，直到优化至每个原子受力＜0.001 eV。优化结束后继续进行静态计算，IBRION=-1，得出界面处原子分布模型（图1）。

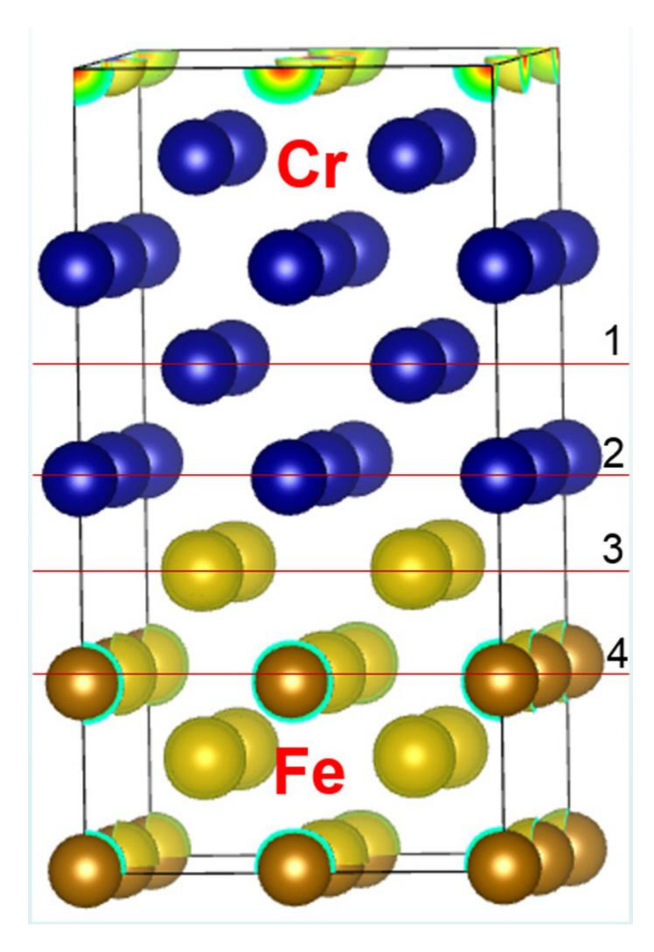


图 1 Fe-Cr 合金界面的原子模型（1,2,3,4 分别代表平行于 xoy 平面的切面，Fe 原子用黄色表示，Cr 原子用

蓝色表示）

Fig. 1 Atomic model of Fe-Cr alloy interface（1, 2, 3, 4 represent the sections parallel to the xoy plane, respectively, yellow represents the Fe atom and blue represents the Cr atom.）

图中，Cr 原子用蓝色表示，Fe 原子用黄色表示，切线 1、2、3、4 分别表示 He 原子所在的平面。另外，T（Tetrahedron）表示 He 原子位于四面体间隙位，O（Octahedron）表示 He 原子位于八面体间隙位、S（Supersede）表示 He 原子位于替代位，为了进行对比，另加入空位：V（Vacancy）表示空位在替代位（图中某个 Fe 或 Cr 原子消失，其原所在的位置没有任何原子）。比如：T3 就表示 He 原子位于 3 号切面上，并处于由一个 Cr 原子和三个 Fe 原子所构成的四面体的中心。在结构优化的基础上，分别把 He 原子添加到以上位置处，再对其进行结构优化，优化参数与之前相同，优化后再进行一次静态计算，并利用以下公式计算其形成能[23]：

$$E_{Formation} = E_{Fe、Cr、He} - E_{Fe、Cr} - E_{He} \tag{1}$$

$$E_{Formation} = E_{Fe、Cr、He} - E_{Fe、Cr} - E_{He} + E_{single\ Fe/Cr} \tag{2}$$

其中，$E_{Fe、Cr、He}$表示掺杂有 He 原子的 Fe-Cr 界面体系的总能量，$E_{Fe、Cr}$表示 Fe-Cr 界面体系的总能量，E_{He}表示单个 He 原子在一个相对无穷大空间内的总能量[24]。$E_{singleFe/Cr}$表示被替代的单个 Fe 或 Cr 原子的静止能量。在经过相关计算过后，得出来的 He 在 Fe-Cr 界面各个位置的形成能如图 2 所示。

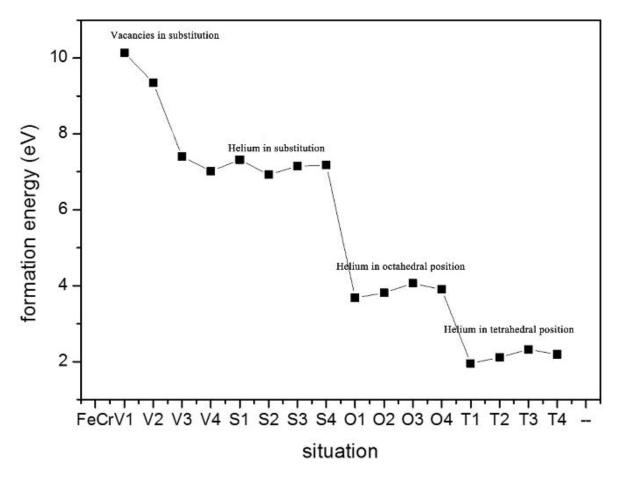


图 2 He 和空位在 Fe-Cr 合金界面不同位置处的形成能

Fig. 2 Formation Energy of He and Vacancies at Diffe rent Positions of Fe-Cr Alloy Interface

3. 形成能

从图中 V1，V2，V3 及 V4 的形成能可以得出，当 Fe-Cr 界面中少了一个原子，导致

单空位产生时，其结构是不稳定的。相比于 Cr 原子处出现空位，空位更倾向于在远离界面的 Fe 原子位置形成（V4 位置表示远离界面的 Fe 原子位置，其形成能相对最小，稳定性也相对最高）。换句话来讲，当 Fe-Cr 界面中出现单个空位时，空位更倾向于在远离界面的 Fe 原子位置处形成，即四周都是 Fe 原子的位置。这为接下来研究 Fe 基合金核反应堆材料中空位的形成位置，提供了理论依据。

根据图中 He 原子在不同位置（S1，S2，S3，S4，O1，O2，O3，O4，T1，T2，T3，T4）的形成能可以得出，氦原子在四面体间隙位时相对最稳定，其次是在八面体间隙位，在替代位时相对最不稳定。在这之中，氦原子在 T1 位置处的形成能最低，在 S1 位置处的形成能最高。由此可以得出，当单一 He 原子注入 Fe-Cr 界面后，会首先倾向位于远离界面的 Cr 四面体间隙位中，如有多个 He 原子进入，会进入其他四面体间隙位，直至靠近界面的 Fe 四面体间隙位都填满后，才会进入八面体间隙位中，一直到八面体间隙位也填满，过多的 He 原子就会开始替代原有的 Cr 原子与 Fe 原子，取代他们的位置，形成氦泡或氦空位复合体，从而产生微观缺陷。对于被替代的 Fe 原子和 He 原子，由于脱离了原有的晶格位置，会因为较大的原子半径，对原有晶格参数产生较大影响，在材料中形成微观缺陷，比如空位、空位团、团簇、缺陷对、位错、位错环等，进一步影响材料的物理化学性质。

4. 体积变化

为了更直观的得出 He 在 Fe-Cr 界面不同位置的影响，第一性原理计算得出 He 和空位在 Fe-Cr 界面不同位置处的体积如图 3 所示。

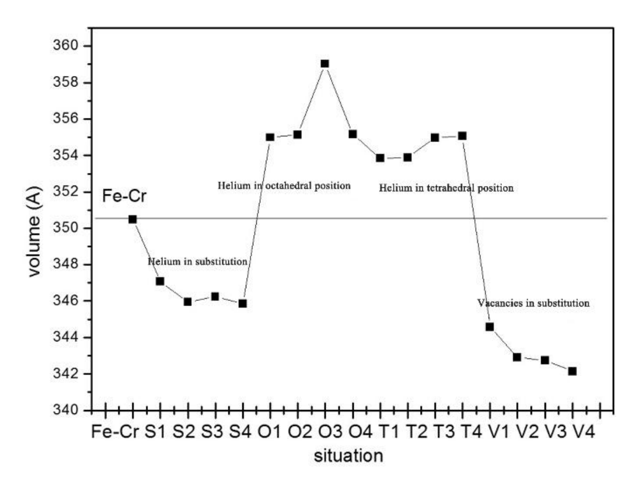


图 3 He 和空位在 Fe-Cr 合金界面不同位置处的体积

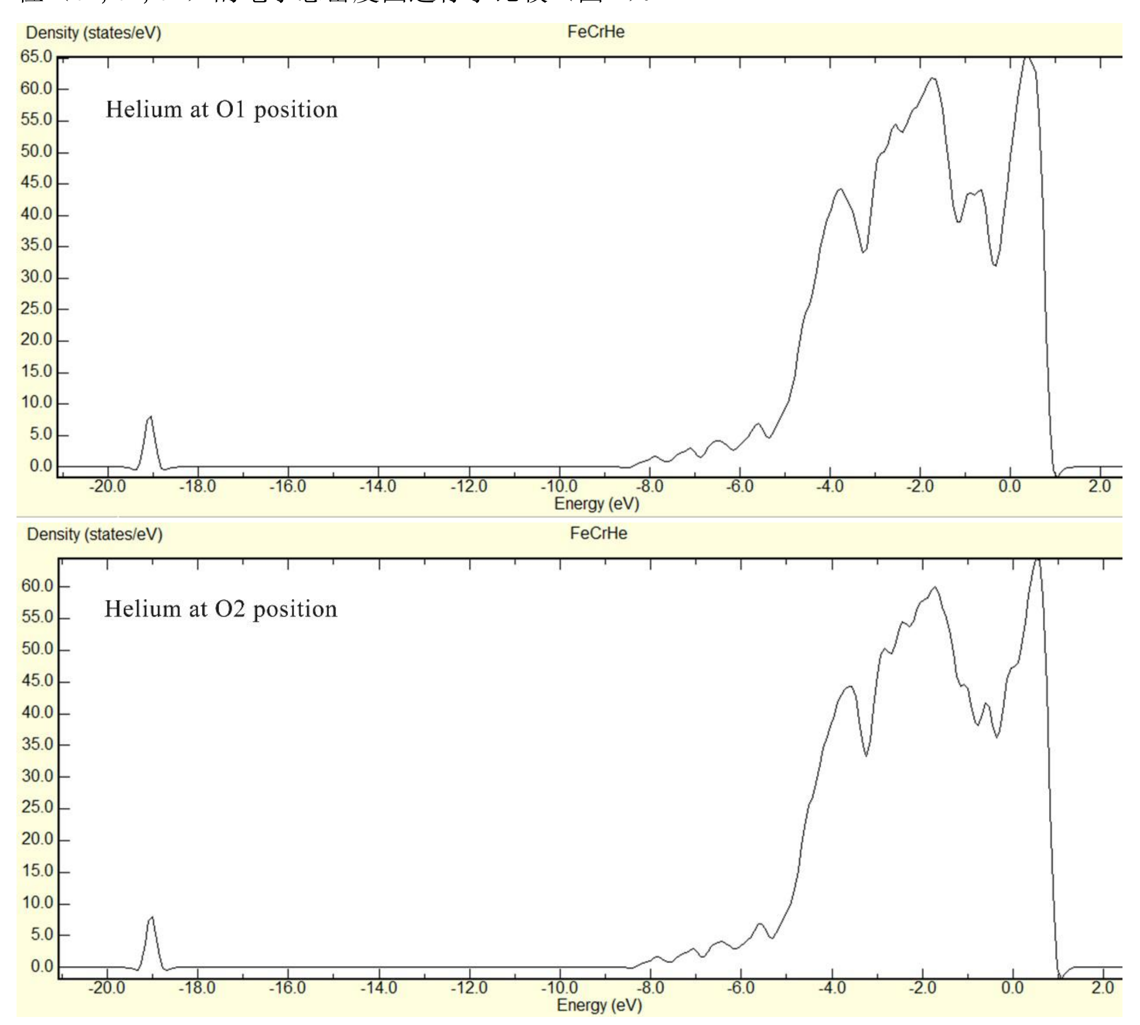
Fig. 3 Volume of He and Vacancies at Different Positions of Fe-Cr Alloy Interface

显而易见，相比于退火后没有微观缺陷的 Fe-Cr 合金界面，无论是 He 在替代位还是

空位在替代位，都会使得 Fe-Cr 界面的体积相对减小，且单空位的出现，更会明显降低 Fe-Cr 界面的体积。当 He 原子出现在间隙位时，会明显的增加 Fe-Cr 界面的体积。值得注意的是，当 He 原子出现在 Fe-Cr 界面的不同位置时（O1，O2，O3，O4，T1，T2，T3，T4），T3 位置的体积比其他位置的体积都大，且体积的变化近乎是别的位置的两倍。这一计算结果表明，当 He 原子位于靠近界面的 Fe 八面体间隙位时，会引起整个界面出现较大的晶格畸变，这种畸变会一定程度上改变材料的形状，从而影响材料的物理化学性质。

5. **态密度**

针对于这一位置的特殊现象，我们继续对 He 在此位置的结构模型进行了多次精度更高的优化，其优化结果都在 358.9$Å^3$—359.2$Å^3$ 之间（1Å=10^{-10}m）。与此同时，使用 p4vasp 软件得出了它的态密度图以及包含不同电子轨道的分波态密度图，并与其他八面体间隙位（O1,O2,O4）的电子态密度图进行了比较（图 4）。



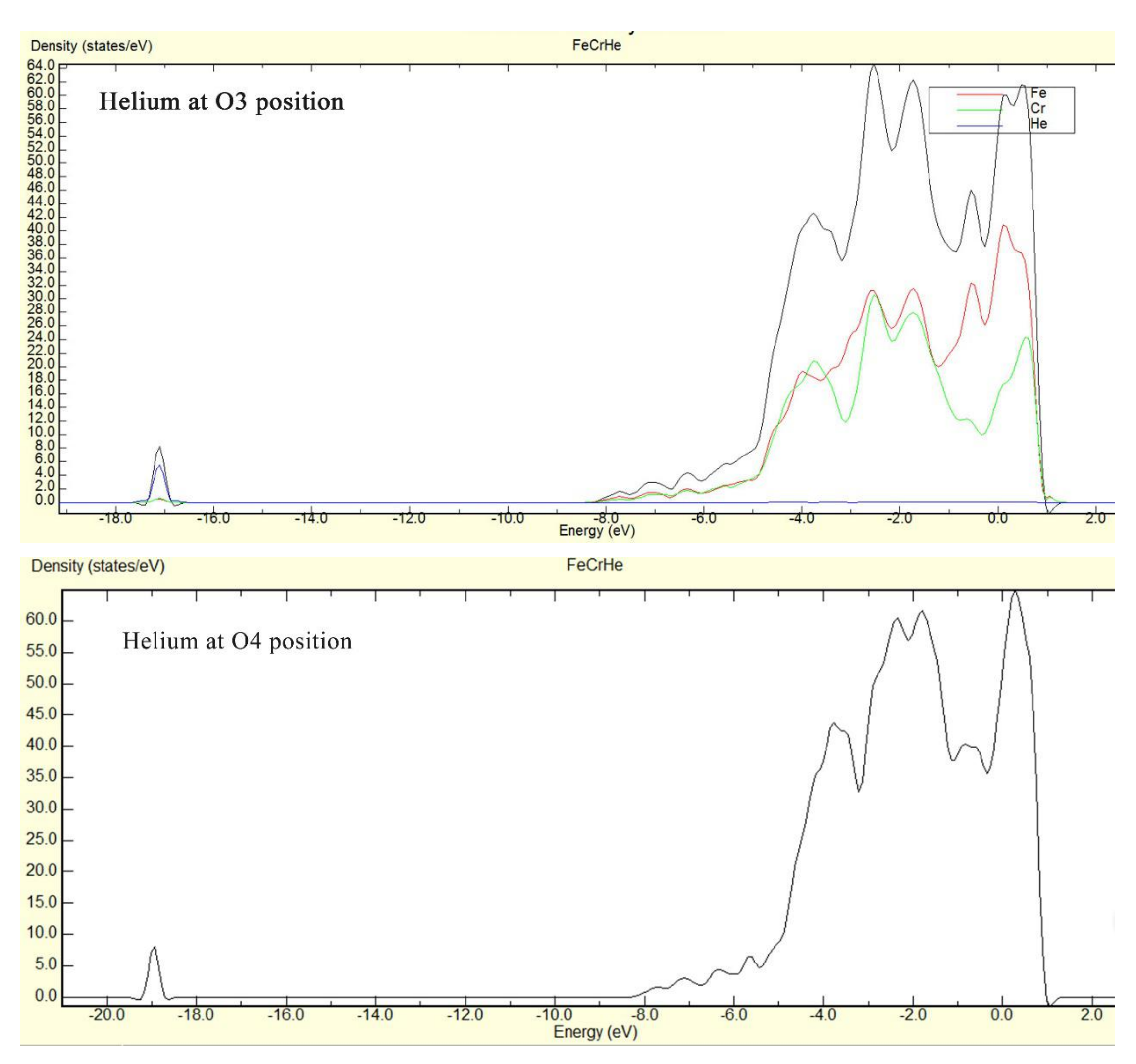


图 4 He 在 Fe-Cr 合金界面不同八面体间隙位 O1，O2，O3，O4 的电子态密度图，横坐标表示能量区间，纵坐标表示电子态密度

（O3 中红绿蓝三条曲线分别表示 Fe、Cr、He 原子的分波电子态密度）

Fig. 4 Electronic Density of State Charts of He at Different Octahedral Gap Points O1, O2, O3, O4 at Fe-Cr Alloy Interface（The three curves of red, green and blue in O3 represent the fractional density of states of Fe, Cr and He atoms, respectively）

电子态密度能反应得到电子在特定能量区域内的分布情况，其态密度图能反应电子在不同轨道的分布，从而反映出原子之前的相互作用。从图 4 中可以看出，其他八面体间隙位（O1，O2，O4）在能量-20Ev~-18eV 处有一个波峰，而 He 在靠近界面的 Fe 八面体间隙位（O3）时的波峰出现在能量-18eV~-16eV 之间。波峰的偏移表示 He 原子在此位置会与周围的 Cr 原子和 Fe 原子有特殊的相互作用，该峰位不只是一个原子作用的结果，而是 Fe、Cr、He 三种原子所代表的红绿蓝三条线都有波峰产生，说明 He 原子的电子轨道与 Fe 原子和 Cr 原子的电子轨道出现了杂化现象。该峰是由 Fe，Cr，He 所共同组成的

杂化峰，是 Fe、Cr、He 三原子之间一种特殊的相互作用。但是相比于其他八面体间隙位来说不稳定，He 原子很容易迁移到别的八面体间隙位以及四面体间隙位。

6. 结论

第一性原理计算得出，当 He 原子进入 Fe-Cr 合金界面时，首先倾向于向远离界面位置的 Cr 四面体间隙位置处移动，当这一位置被完全占据，之后依次是其他四面体间隙位，八面体间隙位，替代位。这一结论有助于进一步研究核反应堆材料中的氦迁移行为，从而研究材料的抗辐照能力。

当 He 原子进入靠近 Fe-Cr 合金界面的 Fe 八面体间隙位时，会引起较大的晶格畸变，这是 He、Fe、Cr 三种原子在特定位置相互杂化影响的结果。这使得界面的原子排列发生较大改变，从而影响材料的微观缺陷结构，该发现为下一步研究 Fe-Cr 界面内 He 在 Fe 八面体间隙位时对合金造成结构影响提供理论依据和研究思路。

参考文献

[1] Xiangyu Lian, Xingzhong Cao, Yujie Zhao et al. Evolution of Thermally-induced Microstructural Defects in the Fe-9Cr Alloy [J]. Phys. Status Solidi A (2018), 215, 1700349. DOI: 10.1002/pssa.201700349

[2] M. R. Gilbert, S. L. Dudarev, S. Zhang, L. W. Parcker, J. Ch. Sublet. An integrated model for materials in a fusion power plant:transmutation,gas production,and helium [J]. Nucl.Fusion. (2012),52,083019. DOI: 10.1088/0029-5515/52/8/083019

[3] P. P Liu, Q. Zhan, Z. Y. Fu, Y. P. Wei, Y. M. Wang, F. M. Wang.S. Ohnuki, F. R. Wan. Surface and internal microstructure damage of He-ion-irradiated CLAM steel studied by cross-sectiona [J]. J. Alloys Compd. (2015) 649, 859-864. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.177

[4] X. S. Xiong, F. Yang, X. Zou. Effect of twice quenching and tempering on the mechanical properties and microstructures of SCRAM steel for fusion application [J]. J. Nucl. Mater., 2012, 430(1-3): 114-118. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.06.047

[5] J. N. Yu, Q. Y. Huang, F. R. Wan. Research and development on the China low activation martensitic steel (CLAM) [J]. J. Nucl. Mater. ， 2007, 367-370(4): 97-101. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.03.236

[6] N. Baluc, D. S. Gelles, S. Jitsukawa. Status of reduced activation ferritic-martensitic steel development [J]. J. Nucl. Mater., 2007, 367-370(26): 33-41. DOI: 10.1016/s0140-6701(05)81548-6

[7] M. F. Maday, L. Pilloni. Hydrogen effects on the tensile and fatigue properties of Eurofer’97 [J]. Fusion Engineering and Design, 2005, 75: 957-961. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2005.06.024

[8] H. C. Schneoder, B. Dafferner, J. Aktaa. Embrittlement behaviour of low-activation alloys with reduced boron content after neutron irradiation [J]. J. Nucl. Mater., 2003, 321(2): 135-140. DOI: 10.1016/s0022-3115(03)00241-1

[9] A. Kohyama, A. Hishinuma, D. S. Gelles. Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application [J]. J. Nucl. Mater., 1996, 233-237(1): 138-147. DOI: 10.1016/s0022-3115(96)00327-3

[10] P. Olsson, C. Domain, J. Wallenius. Ab initio study of Cr interactions with point defects in bcc Fe [J]. Phys. Rev. B, 2007, 75, 014110. DOI: 10.1103/physrevb.75.014110

[11] A. Okada, N. Kawaguchi, M. L. Hamilton, K. Hamada, T. Yoshiie, I. Ishida, E. Hirota. Mechanical property change in neutron irradiated Fe-9Cr and Fe-Mn alloys, and their defect structures [J]. J. Nucl. Mater., 1994, 212-215(94): 382-387. DOI: 10.1016/0022-3115(94)90090-6

[12] A. Okada, H. Maeda, K. Hamada, I. Ishida. Defect structure development in a pure iron and dilute iron alloys irradiated with neutrons and electrons [J]. J. Nucl. Mater., 1999, 271(271): 133-138. DOI: 10.1016/s0022-3115(98)00703-x

[13] S. S. Huang, Q. Xu, T. Yoshiie. Effects of Cr and W on defects evolution in irradiated F82H model alloys [J]. Mater. Lett., 2016, 178: 272-275. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.05.019

[14] S. H. Babu, G. Amarendra, R. Rajaraman, C. S. Sundar. Microstructural Characterization of Ferritic/Martensitic Steels by Positron Annihilation Spectroscopy [J]. J. Phys. Conf. Ser., 2013, 443, 012010. DOI: 10.1088/1742-6596/443/1/012010

[15] O. A. Korchuganova, M. Thuvander, A. A. Aleev, S. V. Rogozhkin, T. Boll, T. V. Kulevoy. Microstructural evolution of Fe22%Cr model alloy under thermal ageing and ion irradiation conditions studied by atom probe tomography [J]. J. Nucl. Mater., 2016, 477(15): 172-177. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.05.007

[16] A. Abhishek, M. Warrier, R. Ganesh, A. Caro. Growth and structural determination of He bubbles in iron/chromium alloys using molecular dynamics simulations [J]. J. Nucl. Mater., 2016, 472: 82-88. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2016.02.001

[17] C. Heintze, F. Bergner, M. Hernandez-Mayoral, R. Kogler, G. Müller, A. Ulbricht. Irradiation hardening of Fe–9Cr-based alloys and ODS Eurofer: Effect of helium implantation and iron-ion irradiation at 300 °C including sequence effects [J]. J. Nucl. Mater., 2016, 470: 258-267. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.12.041

[18] T. Zhu, X Z. Cao, S. X. Jin, J. P. Wu, Y. H. Gong, E. Y. Lu, B. Y. Wang. Helium retention and thermal desorption from defects in Fe9Cr binary alloys [J]. J. Nucl. Mater., 2015, 466: 522-525. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.08.044

[19] K. Sato, Q. Xu, D. Hamaguchi, S. S. Huang, T. Yoshiie. Vacancy migration process in F82H and Fe-9Cr binary alloy using positron annihilation lifetime measurement [J]. Phys. Conf. Ser., 2013, 443, 012031. DOI: 10.1088/1742-6596/443/1/012031

[20] G. Kresse, D. Joubert, Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. Phys. Rev. B. 47 (1) (1993): 558-561. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00355-x

[21] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Phys. Rev. B. 59 (3) (1999):1758-1775. DOI: 10.1103/physrevb.59.1758

[22] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Phys. Rev. B. 46 (11) (1992):6671-6687. DOI: 10.1103/physrevb.48.4978.2

[23] H. B. Zhou, Y. L. Liu, S. Jin, Y. Zhang, G. N. Luo, G. H. Lu, Investigating behaviours of hydrogen in a tungsten grain boundary by first principles: from dissolution and diffusion to a

trapping mechanism [J]. Nucl. Fusion, 50 (2010) :025016. DOI: 10.1088/0029-5515/50/2/025016

[24] C. S. Becquart. C. Domain, Migration Energy of He in W Revisited by Ab Initio Calculations [J]. Phys. Rev. Lett. 97 (2006) :196402. DOI: 10.1103/physrevlett.97.196402

第一作者信息：连相宇（1993-），男（汉族），河南林州，硕士研究生，工程师，从事模拟计算、正电子湮没、微观缺陷、放射性调查评价等工作

单位名称：安徽省核工业勘查技术总院

通信地址：安徽省芜湖市高新技术开发区漳河路 8 号核工大厦

邮编：241000

联系电话：18810901611

E-mail:312473356@qq.com